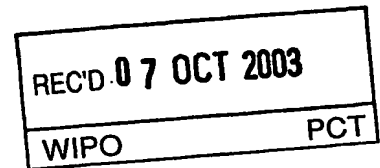


证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2002 07 12

申 请 号： 02 1 24137.6

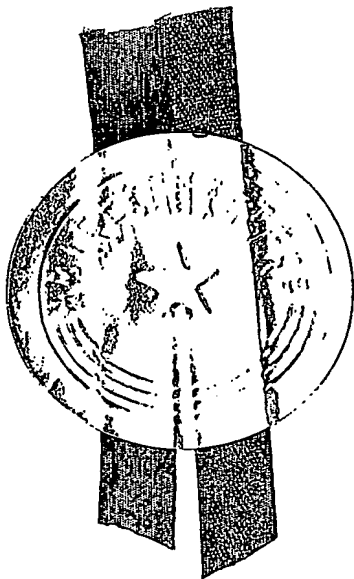


申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 柔性基底材料表面负载二氧化钛薄膜光催化剂的制备方法

申 请 人： 清华大学

发明人或设计人： 朱永法； 何俟； 喻方



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

中华人民共和国
国家知识产权局局长

王景川

2003 年 9 月 15 日

BEST AVAILABLE COPY

权 利 要 求 书

1. 一种柔性基底材料表面负载二氧化钛薄膜光催化剂的制备方法，其特征在于该方法包括以下步骤：

(1) 制备活性层溶胶

以钛酸正丁酯为前驱体，按体积比为：钛酸正丁酯：乙醇：二乙醇胺：水=1:8~12:0.1~0.15:0.05~0.06 配成溶液，加入顺序为：首先将水加入乙醇溶液中，再加入二乙醇胺作为稳定剂，然后将钛酸正丁酯溶液滴加到上述混合溶液中，得到淡黄色均匀透明的溶液，最后再在该溶液中加入有机添加剂作为造孔剂，造孔剂为聚乙二醇，造孔剂的加入量与前驱体溶液中乙醇的质量比为：造孔剂：乙醇=1%~30%:1，最佳比为 8-15%，密闭静置 3~7 天进行成胶化，得到透明溶胶；

(2) 活性 TiO_2 光催化剂层的制备

利用提拉镀膜的方法将上述步骤 (1) 制备的活性层溶胶直接涂覆于经清洗的无纺布，织造布以及无尘纸类柔性基底材料上，通过旋转甩去多余的溶胶，得到的湿凝胶薄膜放入水热釜中，用乙醇—水混合溶剂乙醇/水的比例为 0-100%，在 100°C — 180°C 下使其溶剂热结晶，然后取出负载后的柔性基底材料，清洗烘干即得到具有高光催化活性的柔性基底负载二氧化钛纳米晶薄膜。

2. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：乙醇与水混合比例为 20-80%。

3. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：水热釜中的反应温度为 120°C — 140°C 。

4. 一种柔性基底材料表面负载二氧化钛薄膜光催化剂的制备方法，其特征在于该方法包括以下步骤：

(1) 制备活性层溶胶

以四氯化钛为前驱体，前驱体溶液中各成分的体积比为：四氯化钛：乙醇：水=1:8~12:0.08~0.15，加入顺序为：首先将水加入乙醇溶液中，再滴加四氯化钛形成浅黄色透明溶液，最后在该溶液中加入有机添加剂作为造孔剂，造孔剂为聚乙二醇 (PEG) 等，造孔剂的加入量与前驱体溶液中乙醇的质量比为：造孔剂：乙醇=1%~30%:1，最佳比为 8-15%，密闭静置 3~7 天进行成胶化，得到活性层溶胶；

(2) 活性 TiO_2 光催化剂层的制备：

利用提拉镀膜的方法将上述步骤 (1) 制备的活性层溶胶直接涂覆于经清洗的无纺布，织造布以及无尘纸类柔性基底材料上，通过旋转甩去多余的溶胶，得到的湿凝胶薄膜放入水热釜中，用乙醇—水混合溶剂乙醇/水的比例为 0-100%，在 100°C — 180°C 下使其溶剂热结晶，然后取出负载后的柔性基底材料，清洗烘干即得到具有高光催化活性的柔性基底负载二氧化钛纳米晶薄膜。

5. 按照权利要求 4 所述的方法，其特征在于：乙醇与水混合比例为 20-80%。

6. 按照权利要求 4 所述的方法，其特征在于：水热釜中的反应温度为 120°C — 140°C 。

说明书

柔性基底材料表面负载二氧化钛薄膜光催化剂的制备方法

技术领域

本发明涉及一种光催化剂的制备方法，特别涉及一种以柔性材料为基底，在其表面负载二氧化钛薄膜作为光催化剂的制备方法。

背景技术

现有的制备二氧化钛 (TiO_2) 负载型光催化剂的方法主要有三类：(一) 利用溶胶凝胶直接载体表面制备 TiO_2 薄膜并高温煅烧；(二) 是利用纳米粉体分散成悬浮液，负载在载体表面的方法，也需要高温煅烧；(三) 利用无机和有机胶把纳米光催化剂负载在金属丝网上的方法。其中在方法 (一) 中由于采用溶胶凝胶法制备的 TiO_2 光催化剂薄膜，为无孔结构，比表面小，活性较差，而且煅烧温度一般在 400°C 以上，这对于基底材料有一定的耐高温的要求。方法 (二) 制备的光催化剂由于二次粒子与基底材料的结合很松散，催化剂很容易脱落，其实用化较困难。方法 (三) 制备的催化剂，由于无机和有机胶对纳米催化剂的包裹作用，光催化效率低，其结合强度也差。此外，有机胶还会出现紫外光分解现象。

上述方法一般均使用片状材料如金属片，玻璃片或玻璃球等作为载体，在光催化剂使用过程中，存在有效受光面积小，流体与光催化剂的接触面积小以及气阻大不适合高空速反应的缺点。此外基底材料扩散进光催化剂内部使催化剂活性降低以及不容易形成活性晶相结构的缺点。目前实用的光催化剂基本采用蜂窝陶瓷作为载体，以克服片状和颗粒状载体在实用化方面的困难，但陶瓷载体存在的问题有：一是价格高，机械强度弱，易破碎；二是刚性结构，很难制备成特殊结构和形状的催化剂组件；三是制备技术复杂，难以制备大面积载体。

本申请人曾以玻璃珠和金属丝网为基底材料，经溶胶凝胶法甩膜后高温煅烧负载中孔 TiO_2 纳米薄膜的专利，申请号分别为 01141902.4 和 01131093.6。这两个专利采用的基底较为普遍易得，价格低廉；光催化剂结合良好，制备简单；实用性强，催化效率高。但是在催化剂的制备过程中，需要 $350-550^\circ\text{C}$ 的温度，不适合无纺布，织造布以及无尘纸类不耐高温的柔性基底材料。

发明内容

本发明的目的是研究一种柔性基底材料负载纳米晶二氧化钛薄膜光催化剂的制备方法，通过柔性材料骨架结构，解决光利用效率，提高光、流体和催化剂的有效作用面积以及应用范围窄等问题。柔性基底取材广泛，廉价易得。并且在催化剂的制备过程中采用溶剂热法，在低温下就可形成活性的 TiO_2 锐钛矿结构，因此可以采用无纺布，织造布以及无尘纸类不耐高温的柔性材料作为基底，成本更低；实用性更强，更具应用前景。

本发明提出的柔性基底负载纳米晶二氧化钛光催化剂的制备方法，包括以下步骤：

(1) 制备活性层溶胶

以钛酸正丁酯为前驱体，前驱体溶液中各成分的体积比为：钛酸正丁酯：乙醇：二乙醇胺：

水=1:8~12:0.1~0.15:0.05~0.06, 四种物质的加入顺序为: 首先将水加入乙醇溶液中, 再加入二乙醇胺作为稳定剂, 然后将钛酸正丁酯溶液滴加到上述混合溶液中, 这样能得到淡黄色均匀透明的溶液, 最后再在该溶液中加入有机添加剂作为造孔剂, 造孔剂为聚乙二醇, 造孔剂的加入量与前驱体溶液中乙醇的质量比为: 造孔剂:乙醇=1%~30%:1, 最佳比为 8-15%, 密闭静置 3~7 天进行成胶化, 得到具有一定粘度的透明溶胶。

或者活性层溶胶以四氯化钛为前驱体, 前驱体溶液中各成分的体积比为: 四氯化钛:乙醇:水=1:8~12:0.08~0.15, 加入顺序为: 首先将水加入乙醇溶液中, 再滴加四氯化钛形成浅黄色透明溶液, 最后在该溶液中加入有机添加剂作为造孔剂, 造孔剂为聚乙二醇, 造孔剂的加入量与前驱体溶液中乙醇的质量比为: 造孔剂:乙醇=1%~30%:1, 最佳比为 8-15%, 密闭静置 3~7 天进行成胶化, 得到具有一定粘度的透明溶胶。

(2) 活性光催化剂层的制备

利用提拉镀膜的方法将上述第一步制备的活性层溶胶直接涂覆于经清洗的柔性基底材料上, 通过旋转甩去多余的溶胶, 可以通过调节溶胶的粘度以及提拉次数来控制薄膜层的厚度。得到的湿凝胶薄膜放入水热釜中, 用乙醇-水混合溶剂, 乙醇/水的比例为 0-100%, 在 100℃-180℃ 下使其溶剂热结晶。为了保证 TiO_2 薄膜的均匀性和活性, 可以提拉 1~4 次。

上述乙醇与水混合的最佳比例为 20-80%。水热釜中的反应温度为 120-140℃。

本发明提供的另一种柔性基底材料表面负载二氧化钛薄膜光催化剂的制备方法, 包括如下步骤:

(1) 以四氯化钛为前驱体, 前驱体溶液中各成分的体积比为: 四氯化钛:乙醇:水=1:8~12:0.08~0.15, 加入顺序为: 首先将水加入乙醇溶液中, 再滴加四氯化钛形成浅黄色透明溶液, 最后在该溶液中加入有机添加剂作为造孔剂, 造孔剂为聚乙二醇或十八胺等, 造孔剂的加入量与前驱体溶液中乙醇的质量比为: 造孔剂:乙醇=1%~30%:1, 密闭静置 3~7 天进行成胶化, 得到活性层溶胶;

(2) 活性 TiO_2 光催化剂层的制备:

利用提拉镀膜的方法将上述步骤 (1) 制备的活性层溶胶直接涂覆于经清洗的无纺布、织造布、无尘纸类柔性基底材料上, 通过旋转甩去多余的溶胶, 得到的湿凝胶薄膜放入水热釜中, 用乙醇-水混合溶剂乙醇/水的比例为 0-100%, 在 100℃-180℃ 下使其溶剂热结晶, 然后取出负载后的柔性基底材料, 清洗烘干即得到具有高光催化活性的柔性基底负载二氧化钛纳米晶薄膜。

上述乙醇与水混合的最佳比例为 20-80%。水热釜中的反应温度为 120-140℃。

利用本发明的方法制备出的柔性基底材料纳米晶 TiO_2 光催化剂, 具有结合强度高, 气阻小, 光催化效率高以及高活性等优点。在整个制备方法中, 原料价廉, 工艺简单, 制备温度低, 因此有效降低了产品成本, 具有很高的实用价值和应用前景。

具体实施方式

本发明中使用的前驱体: 四氯化钛、钛酸正丁酯; 制孔剂: 聚乙二醇; 乙醇和二乙醇胺

均为市售商品(均为分析纯, 市售)

柔性基底材料为无纺布, 织造布以及无尘纸类。

实施例一:

(1) 活性层溶胶的配制: 以四氯化钛为前驱体, 前驱体溶液的配比为四氯化钛:乙醇:水=1:10:0.12 (体积比)。加入顺序: 首先将水加入乙醇溶液中, 再滴加四氯化钛形成浅黄色透明溶液, 最后在该溶液中添加 10%PEG400 (聚乙二醇, 分子量 400), 密闭静置 3 天进行成胶化, 得到具有一定粘度的黄色透明溶胶。

(2) 在室温下, 通过清洗剂清洗无纺布, 将该材料浸入上述活性层溶胶中, 浸泡 1 分钟后高速离心去掉附着在无纺布表面的溶胶, 自然干燥。然后重新浸入活性层溶胶液中, 1 分钟后高速离心甩去附着在无纺布表面的溶胶, 自然干燥。重复该过程, 制备 4 层活性层。最后将涂附 TiO_2 湿凝胶的无纺布放入水热釜中, 以水为溶剂, 在水热釜中升温至 110 度, 保温 2 小时, 后取出洗净烘干, 形成最终的聚酯纤维材料负载 TiO_2 薄膜光催化剂。电镜研究结果表明该催化剂薄膜具有良好的结合状态。光催化性能评价表明, 该催化剂具有很高的催化活性, 可以使初始浓度为 900ppm 的甲醛气体降解到 610ppm, 反应气流速为 160ml/min, 反应使用一根 8W 的紫外灯作为光源, 主要波长为 254nm。

实施例二:

(1) 活性层溶胶的配制: 以四氯化钛为前驱体, 前驱体溶液的配比为四氯化钛:乙醇:水=1:12:0.15 (体积比)。加入顺序: 首先将水加入乙醇溶液中, 再滴加四氯化钛形成浅黄色透明溶液, 最后在该溶液中添加 15%PEG400, 密闭静置 5 天进行成胶化, 得到具有一定粘度的黄色透明溶胶。

(2) 在室温下, 通过清洗剂清洗无纺布, 将该无纺布浸入上述活性层溶胶中, 浸泡 2min 后高速离心去掉附着在无纺布表面的溶胶, 自然干燥。然后重新浸入活性层溶胶液中, 2min 后高速离心甩去附着在无纺布表面的溶胶, 自然干燥, 制备 2 层活性层。最后将涂附 TiO_2 湿凝胶的无纺布放入水热釜中, 以水-乙醇 (体积比 1:1) 为溶剂, 在水热釜中升温至 140 度, 保温 4 小时, 后取出洗净烘干, 形成最终的无纺布负载 TiO_2 薄膜光催化剂。电镜研究结果表明该催化剂薄膜具有良好的结合状态。光催化性能评价表明, 该催化剂具有很高的催化活性, 可以使初始浓度为 900ppm 的甲醛气体降解到 360ppm, 反应气流速为 160ml/min, 反应使用一根 8W 的紫外灯作为光源, 主要波长为 254nm。

实施例三:

(1) 活性层溶胶的配制: 以钛酸正丁酯为前驱体, 前驱体溶液中各成分的体积比为: 钛酸正丁酯:乙醇:二乙醇胺:水=1:10:0.12:0.06, 四种物质的加入顺序为: 首先将水加入乙醇溶液中, 再加入二乙醇胺作为稳定剂, 然后将钛酸正丁酯溶液滴加到上述混合溶液中, 这样能得到淡黄色均匀透明的溶液, 最后再在该溶液中加入 20%PEG400 作为造孔剂, 密闭静置 7 天进行成胶化, 得到具有一定粘度的透明溶胶。

(2) 在室温下, 通过清洗剂清洗无纺布材料, 将该无纺布材料浸入上述活性层溶胶中, 浸

泡 1 分钟后高速离心去掉附着在无纺布材料表面的溶胶，自然干燥。然后重新浸入活性层溶胶液中，1 分钟后高速离心甩去附着在无纺布材料表面的溶胶，自然干燥。重复该过程，制备 3 层活性层。最后将涂附 TiO_2 湿凝胶的无纺布材料放入水热釜中，以乙醇为溶剂，在水热釜中升温至 130 度，保温 2 小时，后取出洗净烘干，形成最终的无纺布材料负载 TiO_2 薄膜光催化剂。光催化性能评价表明，该催化剂具有很高的催化活性，可以使初始浓度为 900ppm 的甲醛气体降解到 450ppm，反应气流速为 160ml/min，反应使用一根 8W 的紫外灯作为光源，主要波长为 254nm。

实施例四：

(1) 活性层溶胶的配制：以钛酸正丁酯为前驱体，前驱体溶液中各成分的体积比为：钛酸正丁酯：乙醇：二乙醇胺：水=1:8:0.10:0.05，四种物质的加入顺序为：首先将水加入乙醇溶液中，再加入二乙醇胺作为稳定剂，然后将钛酸正丁酯溶液滴加到上述混合溶液中，这样能得到淡黄色均匀透明的溶液，最后再在该溶液中加入 8%PEG400 作为造孔剂，密闭静置 7 天进行成胶化，得到具有一定粘度的透明溶胶。

(2) 在室温下，通过清洗剂清洗无尘纸材料，将该无尘纸材料浸入上述活性层溶胶中，浸泡 1min 后高速离心去掉附着在无尘纸材料表面的溶胶，自然干燥。然后重新浸入活性层溶胶液中，1min 后高速离心甩去附着在无尘纸材料表面的溶胶，自然干燥，制备 2 层活性层。最后将涂附 TiO_2 湿凝胶的无尘纸材料放入水热釜中，以乙醇为溶剂，在水热釜中升温至 120 度，保温 4 小时，后取出洗净烘干，形成最终的无尘纸材料负载 TiO_2 薄膜光催化剂。光催化性能评价表明，该催化剂具有很高的催化活性，可以使初始浓度为 900ppm 的甲醛气体降解到 560ppm，反应气流速为 160ml/min，反应使用一根 8W 的紫外灯作为光源，主要波长为 254nm。

实施例五：

(1) 活性层溶胶的配制：以钛酸正丁酯为前驱体，前驱体溶液中各成分的体积比为：钛酸正丁酯：乙醇：二乙醇胺：水=1:8:0.10:0.05，四种物质的加入顺序为：首先将水加入乙醇溶液中，再加入二乙醇胺作为稳定剂，然后将钛酸正丁酯溶液滴加到上述混合溶液中，这样能得到淡黄色均匀透明的溶液，最后再在该溶液中加入 10% PEG400 作为造孔剂，密闭静置 5 天进行成胶化，得到具有一定粘度的透明溶胶。

(2) 在室温下，通过清洗剂织造布，将该织造布浸入上述活性层溶胶中，浸泡 1 分钟后高速离心去掉附着在织造布表面的溶胶，自然干燥。然后重新浸入活性层溶胶液中，1 分钟后高速离心甩去附着在织造布表面的溶胶，自然干燥，制备 2 层活性层。最后将涂附 TiO_2 湿凝胶的织造布放入水热釜中，以乙醇为溶剂，在水热釜中升温至 140 度，保温 3 小时，后取出洗净烘干，形成最终的织造布负载 TiO_2 薄膜光催化剂。光催化性能评价表明，该催化剂具有很高的催化活性，可以使初始浓度为 900ppm 的甲醛气体降解到 380ppm，反应气流速为 160ml/min，反应使用一根 8W 的紫外灯作为光源，主要波长为 254nm。

实施例六：

(1) 活性层溶胶的配制：以钛酸正丁酯为前驱体，前驱体溶液中各成分的体积比为：钛酸

正丁酯:乙醇:二乙醇胺:水=1:8:0.10:0.05, 四种物质的加入顺序为: 首先将水加入乙醇溶液中, 再加入二乙醇胺作为稳定剂, 然后将钛酸正丁酯溶液滴加到上述混合溶液中, 这样能得到淡黄色均匀透明的溶液, 最后再在该溶液中加入 10% PEG800 作为造孔剂, 密闭静置 5 天进行成胶化, 得到具有一定粘度的透明溶胶。

(2) 在室温下, 通过清洗剂织造布, 将该织造布浸入上述活性层溶胶中, 浸泡 1 分钟后高速离心去掉附着在织造布表面的溶胶, 自然干燥。然后重新浸入活性层溶胶液中, 1 分钟后高速离心甩去附着在织造布表面的溶胶, 自然干燥, 制备 2 层活性层。最后将涂附 TiO_2 湿凝胶的织造布放入水热釜中, 以乙醇为溶剂, 在水热釜中升温至 140 度, 保温 3 小时, 后取出洗净烘干, 形成最终的织造布负载 TiO_2 薄膜光催化剂。光催化性能评价表明, 该催化剂具有很高的催化活性, 可以使初始浓度为 1000ppm 的甲醛气体降解到 100 ppm, 反应气流速为 160ml/min, 反应使用一根 8W 的紫外灯作为光源, 主要波长为 254nm。